



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DIOGO RAFAEL DOS SANTOS

**CARACTERÍSTICAS, VARIÁVEIS DE PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DO CARVÃO
ATIVADO FISICAMENTE DE MESOCARPO DO COCO VERDE DA BAÍA**

JOÃO PESSOA - PB

2017

DIOGO RAFAEL DOS SANTOS

**CARACTERÍSTICAS, VARIÁVEIS DE PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DO CARVÃO
ATIVADO FISICAMENTE DE MESOCARPO DO COCO VERDE DA BAÍA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba como requisito
parcial para obtenção do título de **Bacharel em
Engenharia Química**

Orientador: Prof. Dr. Rennio Félix de Sena

JOÃO PESSOA - PB.

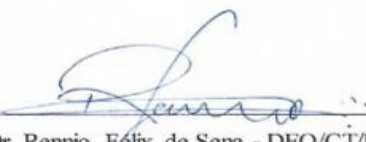
2017

DIOGO RAFAEL DOS SANTOS


**CARACTERÍSTICAS, VARIÁVEIS DE PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DO CARVÃO
ATIVADO FISICAMENTE DE MESOCARPO DO COCO VERDE DA BAÍA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba como requisito
parcial para obtenção do título de **Bacharel em
Engenharia Química**

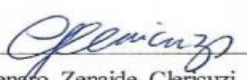
Aprovado em 14 de setembro de 2017.



Prof. Dr. Rennio Félix de Sena - DEQ/CT/UFPB
(Orientador)



Prof. Dr. Raul Rosenhaim - DEQ/CT/UFPB
(Examinador)



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi - DEQ/CT/UFPB
(Examinador)

S237c Santos, Diogo Rafael dos

Características, variáveis de produção e aplicação do carvão ativado fisicamente de mesocarpo do coco verde da baía./ Diogo Rafael dos Santos. – João Pessoa, 2017.

51f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Rennio Félix de Sena.

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química) Campus I/ UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Carvão ativado 2. Mesocarpo 3. Adsorção . Título.

BS/CT/UFPB

CDU: 2.ed. 66.01:54(043)

Dedico este trabalho primeiramente, a Deus. Á minha mãe, Maria Rita, por estar sempre ao meu lado, com seu ombro amigo e sempre apoiando durante todos esses anos. Para que fosse possível concluir essa etapa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças e saúde para superar cada desafio.

Ao Professor Doutor, Rennio Sena, por conceder a oportunidade para que fosse possível ingressar no LCA (Laboratório de Carvão Ativado) e ao fim do curso ser o meu orientador do trabalho final. Agradeço por tudo.

Ao Professor Doutor de estado da França, Emerson Jaguaribe, por toda experiência e conhecimento repassado. Fico lisonjeado por ser orientando do laboratório de carvão ativado durante esses anos de trabalho e aprendizado.

A minha nobre mãe, Maria Rita, essa heroína que apesar de toda dificuldade encontrada no início desse percurso sempre me apoiou. Nas horas de desânimos e cansaço era na sua voz onde encontrava forças para realçar os ânimos e erguer a cabeça para que concretizasse esta etapa da minha vida.

Ao meu irmão, Diego Assunção, agradeço por tudo. Desde a situação mais difícil, pela qual passamos, até os dias de hoje, de superação. Obrigado por ser esse grande irmão e sempre me mostrar a realidade da vida. Mostrando que nos estudos é onde podemos nos erguer cada dia mais.

A minha companheira de convívio durante todos esses anos, Leidyanny Medeiros, por ser essa irmã de imenso coração sempre pronta a ajudar, te levarei para a toda a vida. Tenho muito a te agradecer por tudo.

A minha noiva, Clara Raquel, pela força de sempre. A todo seu carinho, companheirismo inigualável e ombro amigo. E por me dar o maior presente do mundo que é esse que traz em seu ventre meu filho, Theo Benício.

A minha nobilíssima avó, Maria Lourdes (in memoria), e ao primo, Romildo Pereira, por contribuírem para que fosse possível a realização dessa etapa durante todo esse tempo.

A toda minha família e amigos que sempre estiveram ao meu lado, mesmo distante, me deram forças e foram companheiros.

Aos meus companheiros do Laboratório de carvão ativado por ajudar, repassar e discutir os conhecimentos para que possamos chegar aos resultados plausíveis.

A toda a instituição, por meio do corpo docente, que me proporcionaram conhecimento e amplo ambiente para que fosse feito a pesquisa do trabalho final.

RESUMO

Este trabalho teve como finalidade principal a produção de carvão ativado (CA) através de recursos naturais. O adsorvente supracitado foi obtido através do precursor fibra de mesocarpo do coco da baía (*Cocos Nucifera*, L.) podendo ser encontrado com abundância em países tropicais como o Brasil. Foi feita análise imediata, na matéria-prima, intentando indicar: Umidade, teor de cinzas, carbono fixo e quantidade de materiais voláteis presentes no coco verde. Sendo assim, foram feitas produções dos adsorventes a partir do forno CHINO rotativo com um reator tubular de pirolise lenta, com temperaturas alcançando até 900°C, razão de aquecimento 5, e 10°C. min⁻¹, e tempo de ativação física de 10 a 40 minutos. Sua melhor programação 900°C/10°C.min⁻¹/35min. E em seguida fez-se a verificação de estudos relativos as propriedades químicas e texturais, a qual estão ligadas a área superficial BET e de microporos, que foram verificadas através de análises em um porosímetro ASAP2020, com área superficial chegando à 945 m².g⁻¹ e com sua área de microporos compondo mais de 75% da área BET, sendo utilizada apenas ativação física. Também foram feitos ensaios de adsorção com o CA para observar sua eficiência, através da incubadora agitada e o espectrofotômetro uv vis, utilizando o corante Azul de Metileno e dos agrotóxicos: 2,4-diclorofenóxiacético conhecido como 2,4D que é um herbicida, e do 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7 ylmethylcarbamate, denominado de Furadan.

Palavras-chave: Carvão ativado; Mesocarpo; Adsorção.

ABSTRACT

The main purpose of this work was the production of activated carbon (AC) through natural resources. The aforementioned adsorbent was obtained through the mesocarp fiber precursor of the coconut of the bay (*Cocos Nucifera*, L.) and can be found abundantly in tropical countries such as Brazil. An immediate analysis was made in the raw material, trying to indicate: Moisture, ash content, fixed carbon and amount of volatile materials present in the green coconut. Thus, adsorbents were produced from the rotary CHINO furnace with a slow pyrolysis tubular reactor, with temperatures reaching up to 900 ° C, heating rate 5, and 10 ° C. min⁻¹, and physical activation time of 10 to 40 minutes. Its best programming 900°C / 10 ° C.min⁻¹ / 35min. Then, studies were carried out on the chemical and textural properties, which are bound to the BET surface area and micropores, which were verified by analysis in a porosimeter ASAP2020, with surface area reaching 945 m².g⁻¹ and with its area of micropores composing more than 75% of the BET area, being used only physical activation. Adsorption tests were also carried out with the CA to observe its efficiency, using the stirred incubator and the ultraviolet spectrophotometer, using the methylene blue dye and the agrochemicals: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, as known as 2,4 D which is an herbicide, and the 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylcarbamate, a.k.a Furadan.

Keywords: Activated Carbon; Mesocarp; Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. A - casca do coco verde inteira e cortada em diferentes tamanhos; B - O mesocarpo do coco verde triturado. | 19 |
| Figura 2. Mesa para secagem ao ar livre da matéria-prima | 20 |
| Figura 3. Esquema com os principais procedimentos experimentais a serem realizados após a preparação da biomassa, com vistas a se preparar e ensaiar o carvão ativado | 21 |
| Figura 4. Esquema generalizado de um instrumento de análises térmicas | 24 |
| Figura 5. Gráfico de uma sobreposição das curvas da análise termogravimétrica (TG) e da derivada primeira da curva termogravimétrica. (DTG) | 26 |
| Figura 6. Termobalança da Marca TA Instruments | 27 |
| Figura 7. Forno Elétrico Rotativo CHINO | 28 |
| Figura 8. Vista da caldeira elétrica com suas tubulações, manômetro e medidor de fluxo | 28 |
| Figura 9. i-THERMO 163L: balança determinadora de umidade | 30 |
| Figura 10. pHmetro, modelo mPA – 210 | 31 |
| Figura 11. Microporosímetro para análise área de superfície específica de adsorção e dessorção, da marca micromeritics e modelo asap 2020 surface area and porosity analyzer | 33 |
| Figura 12. Incubadora SHAKER SL 221 | 34 |
| Figura 13. UVmini-1240 Shimadzu. Aparelho utilizado para determinação das concentrações no teste de isoterma de adsorção | 34 |
| Figura 14. Curvas TG e DTG de uma amostra de Mesocarpo de coco da baía a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de N_2 (99,997%). | 35 |
| Figura 15. Curvas TG e DTG de uma amostra de Mesocarpo de coco da baía à razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de N_2 (99,997%). | 35 |
| Figura 16. CF1 - Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de $650^{\circ}\text{C}/5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}/60\text{min}$. (Fibra do mesocarpo com 5 dias sobre exposição ao sol). | 38 |
| Figura 17. CF2- Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de $900^{\circ}\text{C}/10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}/25\text{min}$. (Cubo de mesocarpo 0 dias sobre exposição ao sol). | 38 |
| Figura 18. CF3- Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de $10^{\circ}\text{C}/750^{\circ}\text{C}/50\text{min}$. (Cubo de mesocarpo 15 dias de exposição ao sol). | 39 |
| Figura 19. CF4- Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de $10^{\circ}\text{C}/900^{\circ}\text{C}/25\text{min}$. (Cubo de mesocarpo 15 dias de exposição ao sol). | 39 |

| | |
|---|----|
| Figura 20. CF5- Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de 10°C/900°C/25min. (Fibra do mesocarpo 15 dias de exposição ao sol)..... | 40 |
| Figura 21. CF6- Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de 10°C/900°C/35min. (Fibra do mesocarpo 15 dias de sol) | 40 |
| Figura 22. CF7- Isoterma de adsorção e dessorção do carvão comercial da Carbomafra | 41 |
| Figura 23. Comparação entre a eficiência do CA do mesocarpo e CA da Carbomafra, em relação a adsorção do corante Azul de Metileno | 44 |
| Figura 24. Comparação entre a eficiência do CA do mesocarpo e CA da Carbomafra, em relação a adsorção do herbicida 2,4D. | 45 |
| Figura 25. Dados referentes ao ensaio de adsorção do Furadan. | 45 |
| Figura 26. Comparação entre a eficiência do CA do mesocarpo e CA da Carbomafra, em relação a adsorção do fungicida Furadan. | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química | 22 |
| Tabela 2. Técnicas e métodos das análises térmicas | 25 |
| Tabela 3. Eventos observados nas três diferentes faixas de temperaturas distinguidas e nas duas variações de rampa de temperatura durante a análise termogravimétrica relacionadas com as Figuras 14 e 15. | 36 |
| Tabela 4. Ensaios para avaliação do aproveitamento da matéria prima, em função do número de dias que a fibra foi exposta à radiação solar. | 37 |
| Tabela 5. Parâmetros de fabricação. Parâmetros físicos e químicos de qualificação do Carvão Ativado. | 42 |
| Tabela 6. Dados referentes ao ensaio de adsorção do Azul de Metileno. | 44 |
| Tabela 7. Dados referentes ao ensaio de adsorção do 2,4D. | 45 |

EQUAÇÕES

| | |
|--|----|
| (1) Rendimento do carvão ($R_{CA}\%$) | 20 |
| (2) Densidade Aparente ($D_{aparente}$) | 21 |
| (3) Isoterma de Langmuir | 23 |
| (4) A equação BET de Brunauer-Emmet-Teller..... | 24 |
| (5) Massa de cinza | 31 |
| (6) Percentual de cinza..... | 31 |
| (7) Número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado | 32 |
| (8) Adsorbato adsorvido | 33 |
| (9) Porcentagem Adsorvida | 34 |

Sumário

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 15 |
| 1.3 Objetivo Geral..... | 15 |
| 1.4 Objetivos Específicos | 15 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA | 16 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 17 |
| 3.1 CARVÃO ATIVADO | 17 |
| 3.2 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO | 17 |
| 3.3 ATIVAÇÃO..... | 18 |
| 3.3.1 Ativação química | 18 |
| 3.3.2 Ativação física | 18 |
| 4. MATERIAL E METODOLOGIA | 18 |
| 4.1 Matéria-prima | 18 |
| 4.2 METODOLOGIA..... | 19 |
| 4.2.1 SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA | 19 |
| 4.2.2 ANÁLISE DA UMIDADE | 19 |
| 4.2.3 PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO E ATIVAÇÃO | 20 |
| 4.2.4 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 20 |
| 4.2.4.1 ADSORÇÃO | 21 |
| 4.2.4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CARVÕES ATIVADOS | 22 |
| 4.2.4.3 MODELO DAS ISOTERMAS..... | 23 |
| 4.3 Técnicas e Equipamentos | 24 |
| 4.3.1 Análise Térmica (TA) | 24 |
| 4.3.2 Balança Termogravimétrica Utilizada no Trabalho | 26 |
| 4.3.3 O Forno Elétrico Rotativo..... | 27 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.3.4 | CALDEIRA PARA PRODUÇÃO DE VAPOR D'ÁGUA..... | 28 |
| 4.4 | VARIÁVEIS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO | 28 |
| 4.4.1 | TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO | 29 |
| 4.4.2 | RAZÃO DE AQUECIMENTO | 29 |
| 4.4.3 | FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA | 29 |
| 4.5 | CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS | 29 |
| 4.5.1 | UMIDADE..... | 30 |
| 4.5.2 | TEOR DE CINZAS | 30 |
| 4.5.3 | AVALIAÇÃO DO PH | 31 |
| 4.5.4 | NÚMERO DE IODO (ASTM – D4607 – 94)..... | 31 |
| 4.5.5 | MICROPOROSIDADE – BET | 32 |
| 4.6 | ANÁLISES DE ADSORÇÃO | 33 |
| 5. | RESULTADO E DISCUSSÃO | 35 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA IN NATURA | 36 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS | 37 |
| 5.3 | ENSAIOS COM OS CARVÕES ATIVADOS | 43 |
| 6. | CONCLUSÃO | 47 |
| 7. | REFERÊNCIAS | 49 |

1. INTRODUÇÃO

O uso crescente de materiais renováveis é uma realidade que envolve inovação tecnológica no uso alternativo de recursos naturais, sobretudo, das fibras naturais (fibra de coco, sisal e outros) e de restos de frutas tropicais do Brasil, que fornecem abundante matéria-prima (SANTIAGO, 2005; MARTINS, 2011).

Particularmente no caso do coco verde (*Cocos Nucífera*, L.) cujo consumo de sua água tem crescido no Brasil entre 10 e 20% ao ano (IDOETA, 2014), gerando cerca de 6,7 milhões de cascas/ano (Bitencourt et. al., 2014), vem se constituindo, em todo o País, um grave problema para as empresas de limpeza urbana (DE FREITAS, 2011). Este fato, tem feito com que muitos pesquisadores busquem estratégias para seu emprego (COSTA DA SILVA, 2014, PASSOS, 2005, RORIZ, 2002).

As saídas mais usuais para se evitar o descarte da casca do coco verde em lixões, são: fabricação de novos produtos como vasos, placas acústicas, tutores, e vasos de paredes, além de se processar substratos, forragem, palitos para paisagismo, adubo orgânico, tecidos para vestimenta e toalhas de mesa, além de briquetes para serem usados na produção de energia. Embora esses usos contribuam com a preservação ambiental, e ofereçam alguma alternativa para a agricultura, verifica-se que, do ponto de vista econômico, não têm sido atraentes.

Por outro lado, o mercado global de comercialização do Carvão Ativado foi estimado em 2015 em US\$ 2,23 bilhões, devendo chegar a 3 bilhões de dólares neste ano de 2016 (Activated Carbon Market Analysis, 2015), principalmente em virtude do crescimento mundial industrial e da avassaladora contaminação do meio ambiente, daí advinda. Carvões ativados são adsorventes de grande interesse industrial e suas aplicações incluem o tratamento d'água, o refino do açúcar, a recuperação de metais preciosos, desodorização e descontaminação do ar, etc. São obtidos a partir da carbonização e ativação, sobretudo, da biomassa, havendo, portanto, uma enorme chance do uso do mesocarpo do coco verde para sua produção. E nesse caso com grandes chances para que tal emprego tenha, não apenas o caráter da proteção ambiental, mas também, o cunho desenvolvimentista, associado ao social, com a garantia do êxito econômico.

1.2 OBJETIVOS

Esse trabalho, tem por objetivo, delinear alguns aspectos laboratoriais da produção e da utilização dessa matéria prima na obtenção de carvão ativado de qualidade superior, e sua aplicação.

1.3 Objetivo Geral

Determinar uma ótima programação para produção de um Carvão Ativado com área BET elevada ($< 800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) como também um ótimo número de Iodo de acordo com ABNT para tratamento de água.

1.4 Objetivos Específicos

- Carvão Ativado a partir das fibras e cubos de mesocarpo do coco da baía.
- Área superficial (BET) superior a $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.
- Carvão Microporoso.
- Número de Iodo superior a 600 mg.g^{-1} .
- Densidade Aparente abaixo de $0,30 \text{ g.cm}^{-3}$.
- Comparação e aplicação dos Carvões Ativados na adsorção de corante, herbicida e inseticida.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

O corante azul de metileno foi inicialmente selecionado para o estudo, sendo um corante de fácil manuseio e visivelmente fácil de acompanhar a remoção de cor. O mesmo quando exposto de forma indevida no meio ambiente pode oferecer diversos riscos à saúde humana, a vida aquática e interferir também na qualidade da água. (KAI DAI, 2013).

O herbicida 2,4D é um ácido orgânico, com pKa 2,6, e possui uma solubilidade de 45 g/L em água. O 2,4-D possui três vias de absorção: oral, dérmica e respiratória, sendo a última de menor intensidade (ALMEIDA e RODRIGUES, 1988). Este herbicida é reconhecidamente carcinogênico, provocando danos ao fígado e ao coração e atacando o sistema nervoso central, podendo causar convulsões (Vieira e Prado, 1999) e lesões renais (ANVISA, 2001).

Segundo a classificação da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency of United States-US-EPA) e da Organização Mundial de Saúde (World Health Organization- WHO), o 2,4-D é considerado moderadamente perigoso, sendo incluído na mesma classe que endosulfan, lindano, paraquat e toxafeno. É também classificado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como um herbicida hormonal de toxicidade II.

O Furadan é um sólido cristalino branco (ponto de fusão entre 153 e 154 °C), pouco solúvel em água. É um inseticida e nematicida, do grupo dos carbamatos, que apresenta curta persistência no ambiente e pequeno deslocamento para regiões adjacentes, sendo efetivo por contato, ingestão e por ação sistemática. Suas formulações são aplicadas no mundo inteiro no âmbito da agricultura e seu uso agrícola autorizado é a aplicação no solo nas culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo; e ainda, aplicações em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e trigo.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CARVÃO ATIVADO

No sentido amplo, o termo “carvão ativado” inclui uma variedade de materiais à base de carbono, amorfos ou altamente cristalinos, com alto grau de porosidade, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Estes sólidos são adsorventes versáteis, pois, podem ser utilizados no tratamento de água, no controle da emissão de poluentes, na purificação e no armazenamento de gases, como catalisadores e suportes catalíticos (MARÍN et al., 2006). O poder adsorvente do carvão é proveniente da elevada área superficial específica (na faixa de 500 - 1500 m².g⁻¹), da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície e da estrutura microporosa (SOUZA, 2010; PERUZZO, 2003).

Qualquer material com alto teor de carbono pode ser transformado em carvão ativado, como, por exemplo, madeira, mesocarpo e endocarpo de coco, grão de café, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), resíduos de petróleo, etc (SILVA, 2006).

3.2 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita.

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte, a uma temperatura superior a 500°C. Nesta etapa ocorre a remoção de componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária (muitos poros, extremamente finos e fechados) que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria prima (MEDEIROS, 2008; CLAUDINO, 2003).

3.3 ATIVAÇÃO

A ativação, processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação: ativação química ou física.

3.3.1 Ativação química

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico; hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor, ainda, não carbonizado com posterior carbonização a temperaturas entre 400-800 °C. Em seguida, o reagente químico é removido expondo a estrutura porosa do carvão ativado.

3.3.2 Ativação física

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou mistura de ambos). Para o processo de ativação física, são utilizados, geralmente, como oxidantes, vapor d'água e CO_2 . Ambos os gases se comportam como agentes oxidantes moderados, na faixa de temperatura de 800 a 1000°C (CLAUDINO, 2003).

4. MATERIAL E METODOLOGIA

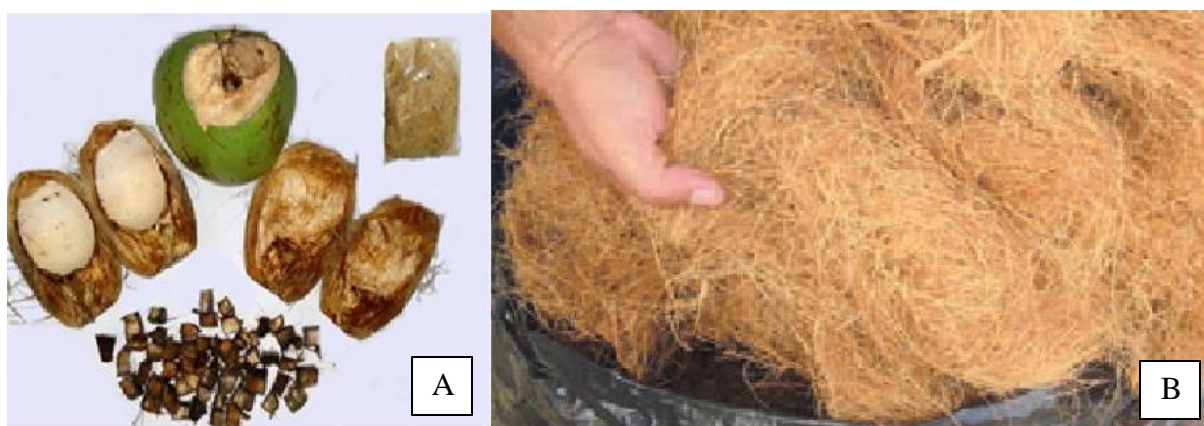
Os experimentos foram realizados no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) NO Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (DEQ/CT/UFPB).

4.1 Matéria-prima

As unidades de coco da baía selecionados nesse estudo foram coletadas na cidade de João Pessoa, localizada no estado da Paraíba.

Inicialmente, submeteu-se o material às análises imediatas (umidade ABNT MB-3414 (1991) e Cinzas ASTM E1755). O mesocarpo foi, então, desfibrado em um moinho de martelo e a outra parte foi cortada em pedaços uniformes de aproximadamente 4 cm x 2 cm x 3 cm, ver Figura 1. Nos dois casos, as amostras foram expostas ao sol para perder umidade, em três diferentes períodos: cinco, dez e quinze dias, tendo-se, ainda, a preocupação de se evitar a propagação de fungos.

Figura 1: A - casca do coco verde inteira e cortada em diferentes tamanhos; B - O mesocarpo do coco verde triturado.



4.2 METODOLOGIA

4.2.1 SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Foram feitas as escolhas da matéria-prima de acordo com o teste. Podendo ser em cubos ou fibras.

4.2.2 ANÁLISE DA UMIDADE

Com a escolha da matéria-prima faz-se a análise do seu teor de umidade. Sendo que essa análise é feita antes de ir ao sol e depois da sua exposição

Figura 2. Mesa para secagem ao ar livre da matéria-prima



4.2.3 PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO E ATIVAÇÃO

O processo inicia-se colocando a matéria-prima no reator tubular do forno elétrico rotativo CHINO com uma razão de aquecimento de 5 ou 10 °C.min⁻¹ até uma temperatura máxima que pode ser de até 900°C. O processo de ativação, que pode ser física e/ou química. No processo de ativação física o precursor é atingido por um fluxo de vapor d'água de 0,8 kg/h, proveniente de uma caldeira elétrica acoplada ao forno quando a temperatura máxima, controlada, é alcançada. A temperatura do forno permanece em sua temperatura máxima, ativando o material por 10, a 40 minutos.

Após a carbonização e ativação, determinamos o rendimento do carvão produzido ($R_{CA}\%$), dado pela expressão (1):

$$R_{CA}\% = \frac{\text{massa final do carvão}}{\text{massa inicial da matéria prima}} \times 100 \quad (1)$$

4.2.4 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Em cada experimento, o carvão ativado produzido é pulverizado. A partir de amostras, assim obtidas, são realizados os ensaios de adsorção e as análises físico-químicas.

Para a determinação da massa específica aparente é usado um método indireto, onde esta é obtida a partir de uma massa de carvão conhecida e de um volume conhecido.

Inicialmente, pesa-se uma proveta com capacidade de 2 cm³. Adiciona-se o carvão ativado até o volume de 1 cm³, em seguida pesa-se a proveta com o carvão, a massa específica é então determinada pela Eq. (2):

$$D_{aparente} = \frac{mca - mr}{V} \quad (2)$$

onde:

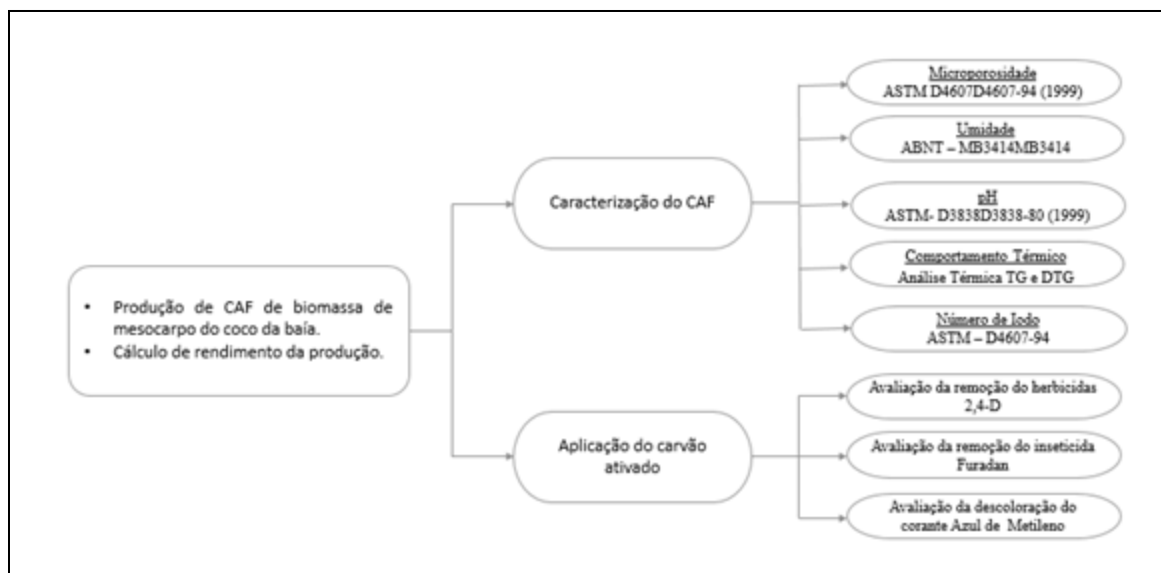
mca = massa de carvão ativado seco adicionado (g)

mr = massa da proveta (g)

V = Volume do recipiente = 1,00 cm³

Os dados de adsorção na fase gasosa são obtidos por um porosímetro ASAP 2020 da Micromeritics, interfaciado a um computador. O método emprega técnicas de adsorção de nitrogênio a 77 K e fundamenta-se no modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET), para determinar os valores da Área Superficial, Área de Microporos e Volume de Microporos. São usadas amostras de aproximadamente 0,25 g de carvão ativado, pesado em balança analítica, posteriormente desgaseificada a vácuo a 250 °C, para perder umidade e outros contaminantes, e em seguida é feita a análise.

Figura 3. Esquema com os principais procedimentos experimentais a serem realizados após a preparação da biomassa, com vistas a se preparar e ensaiar o carvão ativado



4.2.4.1 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico que leva a fixação de certas moléculas, íons ou partículas coloidais, na superfície de produtos sólidos chamados materiais de adsorção,

adsorventes ou adsorvedores, com que estão em contato. Este fenômeno pode ser de natureza física ou química. A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química (CLAUDINO, 2003).

Tabela 1. Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química

| Adsorção física | Adsorção química |
|--|---|
| Causada por forças de Van der Waals. | Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes. |
| Não há transferência de elétrons. | Há transferência de elétrons. |
| Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol | Calor de adsorção = 10 - 200 kcal/mol. |
| Fenômeno geral para qualquer espécie. | Fenômeno específico e seletivo. |
| A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção. | A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção. |
| Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica. | Somente há formação de monocamadas. |
| Acontece somente abaixo da temperatura crítica. | Acontece também a altas temperaturas. |
| Lenta ou rápida. | Instantânea. |
| Adsorvente quase não é afetado. | Adsorvente altamente modificado na superfície. |

4.2.4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CARVÕES ATIVADOS

- Porosidade: É um dos parâmetros mais importantes para a avaliação de sua capacidade adsorviva. Esta propriedade pode ser classificada quanto à sua forma, quanto à dimensão dos poros e quanto aos tipos de poros.

- Caracterização Textural: A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. A distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial são importantes características dos carvões ativados.

- Química de Superfície: Outro fator, muito importante, que deve ser considerado na avaliação de um CA é a sua superfície química. Na superfície do carvão existem características químicas ácidas e básicas; as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como piranos,

éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão.

- Distribuição de Tamanho de Poro: A distribuição de tamanhos ou de volume de poros em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, à evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado (CLAUDINO, 2003).

4.2.4.3 MODELO DAS ISOTERMAS

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a pressão, a temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas.

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada um destes sítios ativos pode acomodar uma monocamada e a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície. A Eq. (3) representa a isoterma de Langmuir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (3)$$

Onde :

V = volume de gás adsorvido a pressão P;

V_m= volume de gás requerido para formar a monocamada;

K = é a constante de adsorção.

A equação BET de Brunauer-Emmet-Teller Eq. (4), foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, é obtido o volume da monocamada V_m através do volume de gás adsorvido V, a uma determinada pressão. Esta teoria admite a possibilidade

de que uma camada tenha capacidade de produzir sítios de adsorção, gerando a deposição de uma camada sobre a outra (CLAUDINO, 2003).

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N}{22,414} \quad (4)$$

onde:

V_m = volume de gás requerido para formar a monocamada;

N = número de Avogadro;

S_{BET} = área BET.

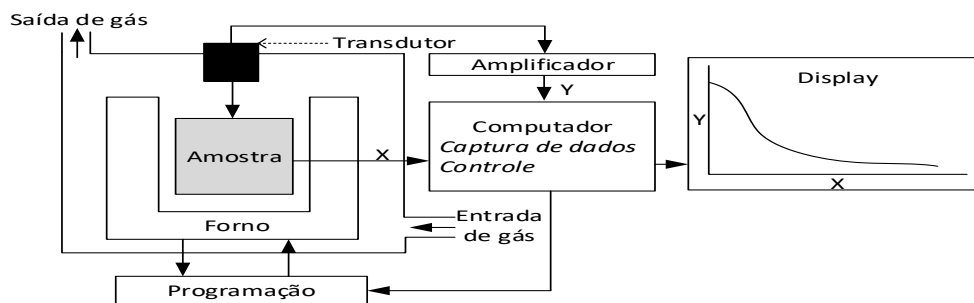
4.3 Técnicas e Equipamentos

4.3.1 Análise Térmica (TA)

Por Análise Térmica denomina-se um conjunto de técnicas no qual as características físicas de um devido material são avaliadas e caracterizadas, quantitativamente e qualitativamente, por meio da observação do seu comportamento em função do tempo ou da temperatura, sob uma atmosfera controlada. Segundo Ozawa (2000) a técnica de análise térmica é, geralmente, aplicada a metais, cerâmicas, substâncias inorgânicas e orgânicas, com a finalidade de desenvolver e controlar a qualidade de processos físico-químicos.

De um modo geral, os instrumentos de análises térmicas apresentam algumas características em comum, que estão ilustradas na Figura 4.

Figura 4. Esquema generalizado de um instrumento de análises térmicas



No instrumento, a amostra alocada em um cadinho, que é levado a um forno, no qual, controlado através de uma programação de temperaturas e rampas controladas. Durante este procedimento, uma ou mais propriedades da amostra é/são monitorizada(s) através de transdutores, que convertem as grandezas elétricas, tais como as tensões ou correntes, nas propriedades adequadas. Como resultados das medições, são obtidas curvas que apresentam como características picos, descontinuidades, alterações de inclinação, etc., sendo estes relacionados com eventos térmicos na amostra (BROWN, 2001).

As técnicas de análises térmicas tradicionais incluem análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA). Cada instrumento apresenta seus respectivos parâmetros, que estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Técnicas e métodos das análises térmicas

| Técnica/ Abreviatura | Propriedade | Equipamento |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Termogravimétrica TGA | Variação de massa | Analizador termogravimétrico |
| Análise térmica diferencial DTA | Variação de temperatura | Analizador térmico diferencial |

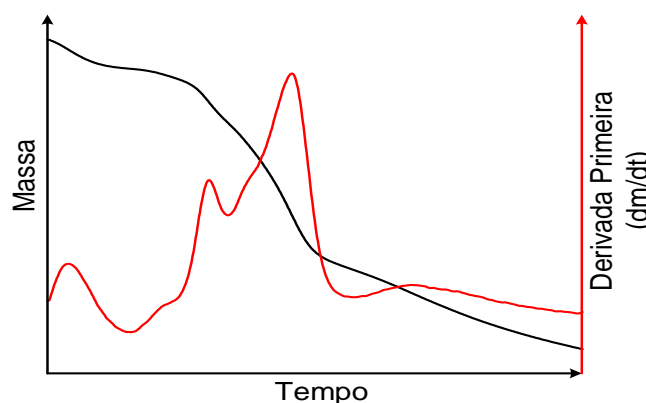
Dentre as técnicas de análise térmica demonstradas na Tabela 2 a análise termogravimétrica (TGA) é, geralmente, a mais utilizada nos seguintes estudos (BOTTOM, 2008):

- Evaporação de constituintes voláteis (secagem);
- Dessorção e adsorção de gases, umidade e outras substâncias voláteis;
- Reações químicas heterogêneas, onde um material é colocado em uma atmosfera específica;
- Decomposição oxidativa de substâncias orgânicas;
- Decomposição térmica em atmosfera inerte, com formação de produtos gasosos;
- A absorção ou perda de água em ambiente com umidade controlada.

A Análise Termogravimétrica é uma técnica experimental em que uma amostra de massa conhecida é aquecida por meio de uma programação específica, e em um ambiente controlado. A amostra é pesada e aquecida de forma simultânea e controlada, através de uma termobalança, enquanto são capturados os dados. Esta termobalança é uma combinação de uma microbalança acoplada a um forno com sistema de programação de temperatura (BOTTOM, 2008; BROWN, 2001).

Os resultados experimentais de uma TGA são geralmente apresentados na forma de curvas de massa (eixo-Y), ou porcentagem de massa, em função da temperatura (eixo-X), ou do tempo. Neste resultado é observada, geralmente, várias inflexões demonstrando os eventos de degradação do material analisado. A intensidade destas inflexões depende da natureza do material, sendo relacionada diretamente à estrutura e interação química dos componentes estruturais (BOTTOM, 2008; CHENG, LI, et al., 2000). Entretanto, em muitos resultados de TG, alguns eventos de degradação não são observados com nitidez, ocorrendo assim, a sobreposição de eventos. Desta forma, uma alternativa, esquematizada na Figura 5, é a utilização da primeira derivada da curva de TG, comumente conhecida como derivada termogravimétrica (DTG).

Figura 5. Gráfico de uma sobreposição das curvas da análise termogravimétrica (TG) e da derivada primeira da curva termogravimétrica. (DTG)



A DTG, como é observada na Figura 5, indica a taxa de alteração de massa do material em função do tempo ou temperatura, sendo representada na forma de picos, facilitando, assim, a identificação de evento que foram sobrepostos durante o estudo cinético (BOTTOM, 2008).

4.3.2 Balança Termogravimétrica Utilizada no Trabalho

A seleção de temperatura de carbonização da matéria prima foi baseada em análise de curvas termogravimétricas que foram geradas por uma termobalança da marca TA Instruments e modelo Q-50 no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) do Centro de Tecnologia da UFPB, ver, também, Figura 6. A faixa de temperatura usada para as curvas de decomposição térmica foi de 900°C, com razão de aquecimento de

10 e 5 °C min⁻¹, em atmosfera inerte sob um fluxo de gás nitrogênio de alta pureza (99,997%). Foram utilizadas cerca de 10 mg, pesadas na termobalança com precisão de 0,001. Por meio dessa curva, identifica-se o tempo e temperatura em que ocorre a decomposição da biomassa.

Figura 6. Termobalança da Marca TA Instruments



4.3.3 O Forno Elétrico Rotativo

O forno elétrico que tem como marca CHINO e modelos TAKABAYASHI RICA e RS-S. Possui um reator tubular rotativo integrado e três conjuntos de resistências, em série, arranjadas em uma estrutura cilíndrica, cujo comprimento longitudinal é 700mm. O forno, semiautomatizado, permitindo definir programações, rampas de temperatura, temperatura máxima a ser obtida, temperatura para ativação, tempo de ativação e também, a escolha da rotação por minuto (RPM) do reator tubular. Logo, no painel frontal podemos ter o resultado de cada programação feita por um sistema gráfico acoplado ao painel de controle. [Bezerra 2012] Ver figura 7.

Figura 7. Forno Elétrico Rotativo CHINO



4.3.4 CALDEIRA PARA PRODUÇÃO DE VAPOR D'ÁGUA

A ativação física do carvão foi feita através do agente oxidante vapor d'água, a 110 °C, gerado por uma caldeira acoplada ao forno rotativo, ver Figura 8. Visando a desobstrução dos poros e aumento da sua área superficial. A caldeira tem seu vapor aberto a partir do momento que o forno atinge sua temperatura máxima, indicado pela programação, e passando o tempo necessário estabelecido pela programação para sua ativação física.

Figura 8. Vista da caldeira elétrica com suas tubulações, manômetro e medidor de fluxo



4.4 VARIÁVEIS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO

Na produção do CAF, que consiste na pirólise do precursor e posterior ativação, é possível verificar alguns parâmetros de acompanhamento e de controle. Tais elementos permitem a realização dos melhoramentos das características estruturais do carvão ativado e o acompanhamento de seus rendimentos de produção. Na sequência, portanto é feito um detalhamento de alguns desses parâmetros:

4.4.1 TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO

A temperatura máxima de carbonização do mesocarpo do coco foi, previamente, determinada pela análise termogravimétrica, que apontou o uso do valor de 900 °C. A essa temperatura não há, praticamente, a presença da hemicelulose, celulose e lignina (que possui uma ampla faixa de decomposição térmica, que começa à 200 °C, junto com a hemicelulose e se estende a temperaturas superiores de 700°C).

4.4.2 RAZÃO DE AQUECIMENTO

A qualidade do carvão ativado, também, está relacionada com a velocidade da decomposição térmica do material. Nesse estudo foi verificado o comportamento de duas razões de aquecimento distintas: 5 e 10 °C min⁻¹. Sendo que, a razão de aquecimento de 5°C.min⁻¹ ocorre uma degradação mais lentamente, podendo ver com mais detalhes a degradação da matéria. Porém, possui um tempo mais longo de carbonização em uma mesma programação quando comparado com a rampa de 10°C.min⁻¹, como também torna-se um rendimento mais baixo.

4.4.3 FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA

O fluxo de vapor d'água é aberto logo após a carbonização completa, da matéria prima, com o objetivo de realizar a ativação física. É fixado em 0,8 kg h⁻¹.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS

A caracterização dos CA's foi realizada buscando-se determinar os níveis de umidade, de pH, área e volume porosos e a distribuição de poros, bem a forma geométrica

característica das curvas adsorção/dessorção. Por sua vez, nos testes de adsorção usou-se um carvão ativado comercial da Carbomafra, para comparação de desempenhos.

4.5.1 UMIDADE

Na determinação da umidade foi empregada a norma ABNT MB-3414 (1991) e uma balança i-Thermo determinadora de umidade, de marca BEL PHOTONICS. Como recomendado pelo manual da balança, iniciou-se o procedimento adicionando-se uma quantidade de carvão, suficiente para cobrir, uniformemente, o prato receptor de amostra. A amostra é, mantida, então a 110 °C, até a estabilização do resultado da porcentagem, em massa de umidade.

Figura 9. i-THERMO 163L: balança determinadora de umidade



4.5.2 TEOR DE CINZAS

Para avaliação do teor de cinzas empregou-se a norma ASTM E1755. E como indicado na norma, após a secagem das amostras, na balança de umidade, pesou-se 1,0000 g de cada amostra da biomassa, que foram colocadas em cápsulas individuais para serem levadas à mufla, que se encontrava a temperatura ambiente. Na sequência, pode-se programar a mufla de duas diferentes formas:

- Aquecimento até 250 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, permanecendo ali, após atingir a temperatura máxima por 30 min;
- Aquecimento até 550 °C com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, deixando por 1 ou 2 horas até verificar que o material foi completamente carbonado.

Concluído o processo, as amostras foram retiradas e colocadas no dessecador por um certo intervalo de tempo para se garantir que elas já estavam à temperatura ambiente. Posteriormente foram calculados a massa de cinza e o seu percentual usando as expressões abaixo indicadas.

$$m_{cinzas} = m_{f(am+cap)} - m_{cap} \quad (5)$$

$$\%cinzas = \frac{m_{cinzas}}{m_{i(am)}} \cdot 100 \quad (6)$$

4.5.3 AVALIAÇÃO DO PH

A determinação do pH foi efetuada segundo a norma ASTM D-3838-80 (1999). Para tanto, amostras de $2,000 \pm 0,001$ g de CA oriundas da estufa, foram transferidas para Erlenmeyers contendo aproximadamente 110 mL de água destilada quente, que foram posteriormente a ebulição por aproximadamente 900 s. Em seguida, as amostras foram filtradas e resfriadas aproximadamente a 25° C, para a determinação do pH com um pHmetro ilustrado na Figura 10.

Figura 10. pHmetro, modelo mPA –



4.5.4 NÚMERO DE IODO (ASTM – D4607 – 94)

Em um frasco de Erlenmeyer com boca esmerilhada de 250 mL, previamente seco a aproximadamente 130 °C por 30 min, foi colocada uma massa de 1,0 g de carvão, pesada com precisão de 1,0 mg. Foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico a 20% e o sistema foi agitado. A suspensão formada foi aquecida em uma chapa de aquecimento a, aproximadamente, 150 °C e deixada por 30 s em ebulição. Posteriormente, retirou-se o Erlenmeyer da chapa, deixando seu conteúdo resfriar à temperatura ambiente. Em seguida, com uma pipeta volumétrica, foram adicionados 100 mL de solução de iodo a

0,1 N. A solução obtida foi agitada vigorosamente durante 30 s. Imediatamente após a agitação, a amostra foi filtrada por gravidade, em funil de vidro, com papel de filtro qualitativo para um béquer de 100 mL, desprezando-se os primeiros 20 mL. O volume de 50 mL do filtrado, com auxílio de uma pipeta, foi transferido para um béquer de 250 mL e titulou-se com uma solução de tiossulfato de sódio 0,1 N, até a obtenção de coloração levemente amarelada. Então, foram adicionados 2 mL de solução indicadora de amido 0,5 % e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O volume total da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N gasto foi anotado em mL (V_a).

O número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado foi calculado pela equação:

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_a)}{p} \quad (7)$$

onde:

X/M = Número de Iodo

A = Normalidade da solução de Iodo 0,1 N ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93.

B = Normalidade da solução de Tiossulfato e de sódio 0,1N ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93.

V_a = Volume total de Tiossulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação em mL.

p = Massa da amostra de carvão ativado pulverizado em g.

4.5.5 MICROPOROSIDADE – BET

Os dados de adsorção em fase gasosa foram obtidos por um microporosímetro da marca MICROMERITICS, modelo ASAP 2020, ver Figura 11, interfaciado a um microcomputador. O método emprega técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K e fundamenta-se nos trabalhos de BRUNAUER, EMMETT e TELLER, para determinar a área superficial, o volume e o tamanho dos poros de sólidos.

Em nosso trabalho, foram utilizadas amostras de aproximadamente 0,25 g de carvão ativado, desgaseificadas a vácuo a 300 °C para perder umidade e outros contaminantes, sendo em seguida realizada a análise (MEDEIROS, 2008).

Figura 11. Microporosímetro para análise área de superfície específica de adsorção e dessorção, da marca micromeritics e modelo asap 2020 surface area and porosity analyzer



4.6 ANÁLISES DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas ao serem empregadas 10 mg de adsorvente em 10 mL das soluções de diferentes concentrações de adsorbato (azul de metileno, 2,4D e Furadan), os quais foram mantidos sob agitação a 150 rpm em uma Incubadora SHAKER SL 221 (ver Figura 12), durante 24 horas, à temperatura ambiente (25 ± 2) °C. A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada no UVmini-1240 Shimadzu, (ver Figura 12), com os comprimentos de ondas (λ) referentes aos adsorbatos onde para o azul de metileno ($\lambda = 665$ nm), 2,4D ($\lambda = 283$ nm) e Furadan ($\lambda = 276$ nm). Foram preparadas curvas de calibração com soluções de concentrações de (25; 50; 100; 250; 500; 1000) mg L⁻¹, para o azul de metileno, o 2,4D e o Furadan.

O adsorbato adsorvido, por grama de adsorvente, foi calculada pela Eq.(8)

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V_t}{M_c \cdot 1000} \quad (8)$$

A porcentagem de Azul de Metileno, 2,4D e Furadan adsorvida (% Ads) foi determinada com a Eq. (9):

$$\%Ads = \frac{(C_i - C_e) \cdot 100}{C_i} \quad (9)$$

onde:

Q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio por grama de carvão ativado (mg g^{-1});

C_i é a concentração inicial da solução dos adsorbatos (mg L^{-1});

C_e é a concentração dos adsorbatos que permanece em solução no equilíbrio (mg L^{-1});

M_c é a massa de carvão utilizada na experiência (g);

V_t é o volume total da solução usada na experiência de adsorção (mL).

Figura 12. Incubadora SHAKER SL 221



Figura 13. UVmini-1240 Shimadzu. Aparelho utilizado para determinação das concentrações no teste isoterma de adsorção



5. RESULTADO E DISCUSSÃO

Os resultados das análises térmicas do Mesocarpo do coco da baía com razão de aquecimento de 10 e 5°C . min⁻¹ , respectivamente, são ilustradas nas Figuras 14 e 15 . Observa-se os resultados das curvas termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG), em função do tempo.

Figura 14. Curvas TG e DTG de uma amostra de Mesocarpio de coco da baía a razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de N_2 (99,997%).

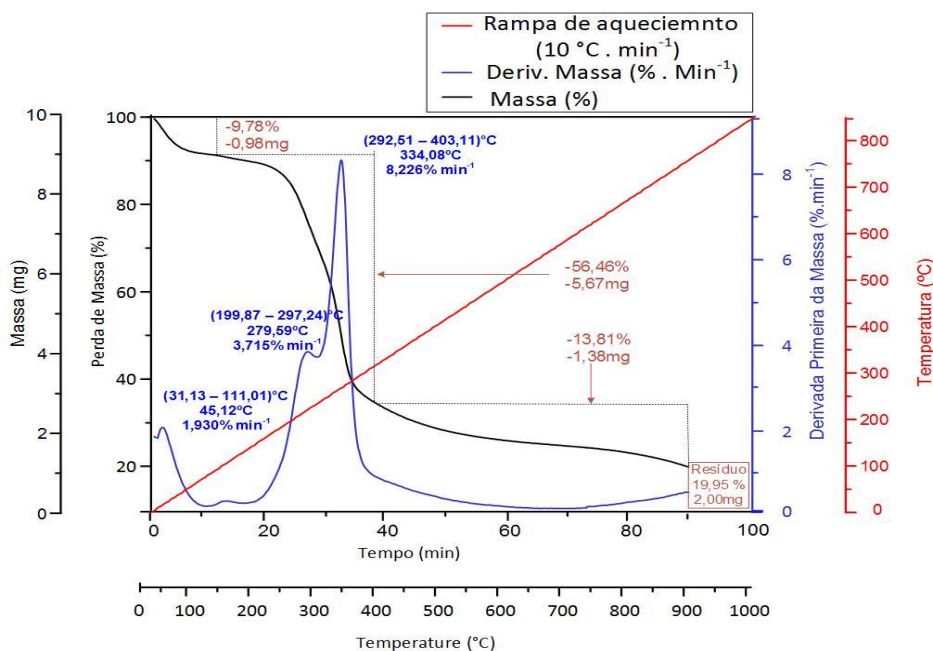
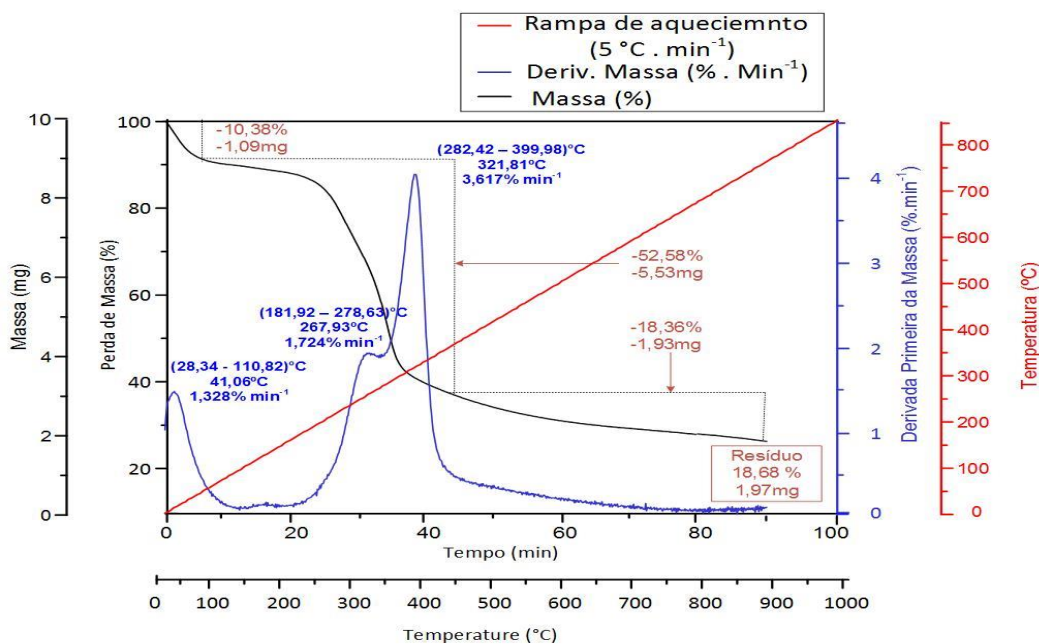


Figura 15. Curvas TG e DTG de uma amostra de Mesocarpio de coco da baía à razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 (99,997%).



Para uma melhor compreensão, na análise dos resultados, desenvolvemos uma Tabela 3 referente as Figuras 14 e 15.

Tabela 3. Eventos observados nas três diferentes faixas de temperaturas distinguidas e nas duas variações de rampa de temperatura durante a análise termogravimétrica relacionadas com as Figuras 14 e 15.

| Eventos | Rampa de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ | | Rampa de $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ | |
|-----------------------------------|--|--------------------|--|--------------------|
| | Faixa e temp. de máxima degradação, $^{\circ}\text{C}$ | Perda em Massa (%) | Faixa e temp. de máxima degradação, $^{\circ}\text{C}$ | Perda em Massa (%) |
| Desidratação | (31,13 – 111,01) 45,12 | 9,78 | (28,34 – 110,82) 41,06 | 10,38 |
| Hemicelulose e Celulose | (199,87 – 403,11) 334,08 | 56,46 | (181,92 – 399,98) 321,81 | 52,58 |
| Lignina e seus subprodutos | (403,11 – 900) 646,32 | 35,13 | (299,98 – 900) 639,08 | 33,84 |

Como pode ser observado a partir das Figuras 14 e 15, ou da Tabela 3, as diferentes razões de aquecimento não produzem diferenças significadas nem nos perfis das curvas de TG e DTG, e conseqüentemente nos intervalos de temperatura e nos valores dos picos de temperatura relacionados com os diversos eventos. Percebe-se, ainda, que a 648°C , praticamente todo o processo de carbonização da biomassa foi concluída, em ambos os casos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA IN NATURA

Vários ensaios feitos com a matéria-prima in natura, visando determinar alguns parâmetros físicos de grande importância relacionados com o custo do processo, ver Tabela 4.

Tabela 4. Ensaios para avaliação do aproveitamento da matéria prima, em função do número de dias que a fibra foi exposta à radiação solar.

| | Massa inicial (g) | Resíduo (g) | Fibra (g) | Umidade (%) | Densidade Aparente (g cm⁻³) | Teor de Cinzas (%) |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------|------------------|--------------------|---|---------------------------|
| Coco Inteiro | 1784 | -- | -- | 86,93 | 0,87 | 2,077 |
| Coco desfibrado | 1784 | 619,73 | 715,51 | 82,3 | 0,81 | |
| Fibra após 5 dias ao Sol | 1784 | -- | 83,7167 | 11,7 | 0,4 | |
| Fibra após 10 dias ao Sol | 1784 | -- | 66,5424 | 9,3 | 0,28 | |
| Fibra após 15 dias ao Sol | 1784 | -- | 52,9477 | 7,4 | 0,26 | |

Percebe-se que até o 5º dia de exposição ao sol, da fibra, obteve-se uma queda acentuada da umidade. Logo após não tem uma perda significativa da umidade quando comparado com a fibra de 10 e 15 dias exposta ao sol.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

As Figuras 16 a 21, apresentam os resultados de isotermas (adsorção/dessorção) de sete diferentes carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde, que fora reduzido a fibra (Figuras 16, 20 e 21) sendo as Figuras 17, 19 e 21, obtidas do precursor em formato de cubo. A Figura 22 reporta o resultado da análise de um carvão comercial da Carbomafra. Os resultados foram arranjados na Tabela 5, com as propriedades texturais dos carvões ativados produzidos através do mesocarpo do coco da baía em um forno elétrico rotativo, no qual as temperaturas limites de processo, as razões de aquecimento e os tempos de residência e tipo de ativação, a que os carvões foram submetidos.

Figura 16. CF1 - Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de $650^{\circ}\text{C}/5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}/60\text{min}$. (Fibra do mesocarpo com 5 dias sobre exposição ao sol).

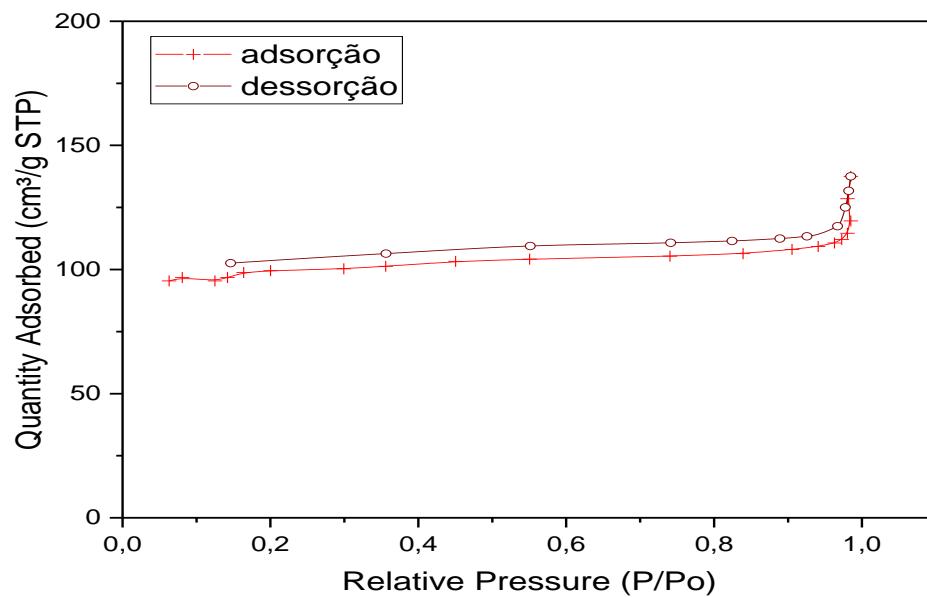


Figura 17. CF2 - Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de $900^{\circ}\text{C}/10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}/25\text{min}$. (Cubo de mesocarpo 0 dias sobre exposição ao sol).

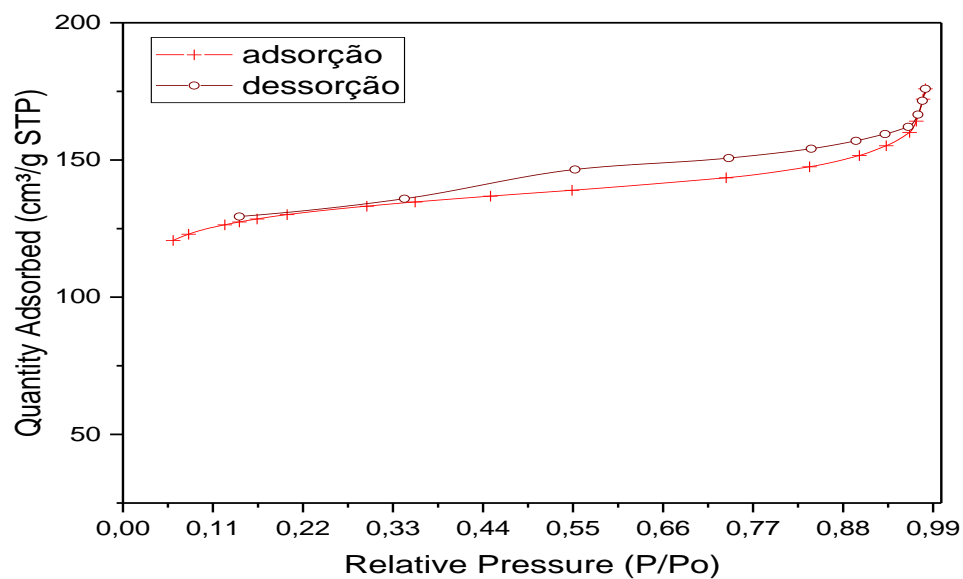


Figura 18. CF3- Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de 10°C/750°C/50min. (Cubo de mesocarpio 15 dias de exposição ao sol).

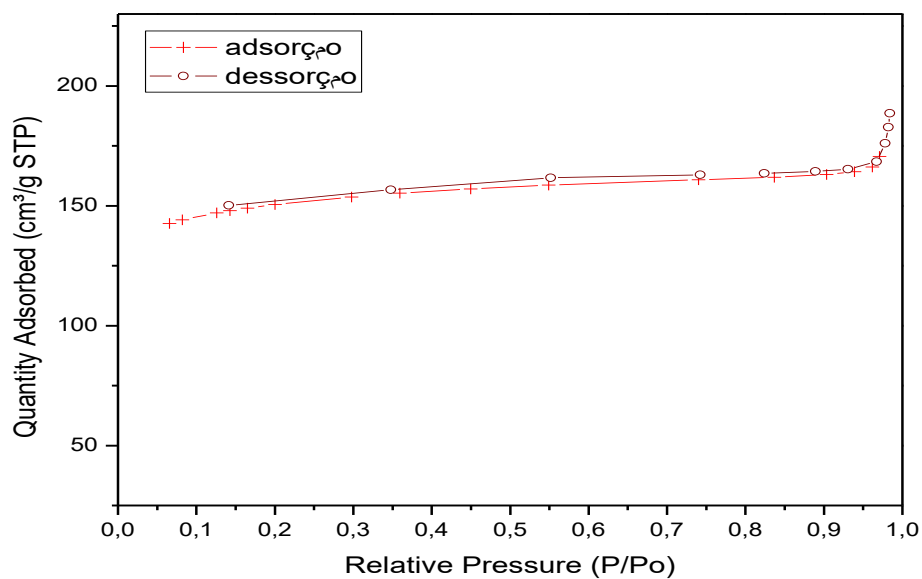


Figura 19. CF4- Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de 10°C/900°C/25min. (Cubo de mesocarpio 15 dias de exposição ao sol)

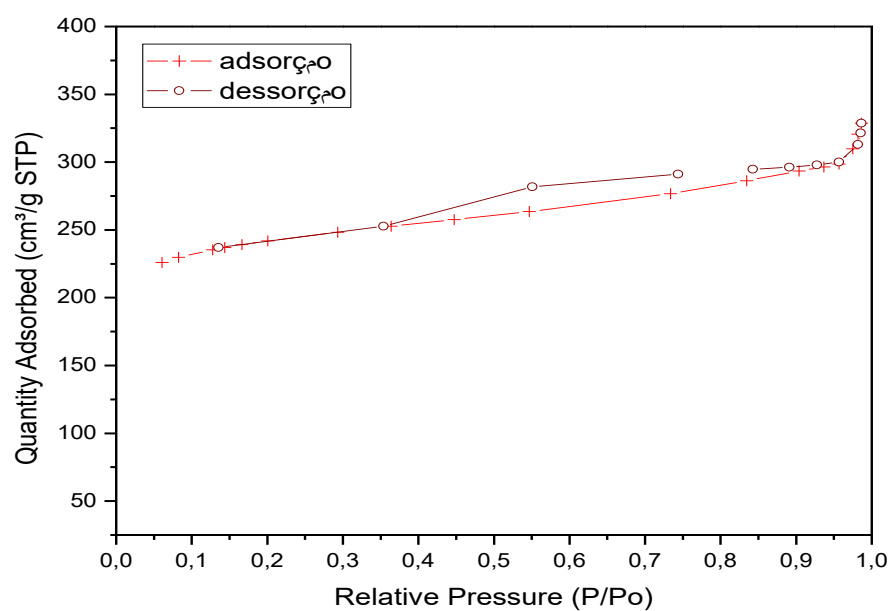


Figura 20. CF5- Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de 10°C/900°C/25min. (Fibra do mesocarpo 15 dias de exposição ao sol)

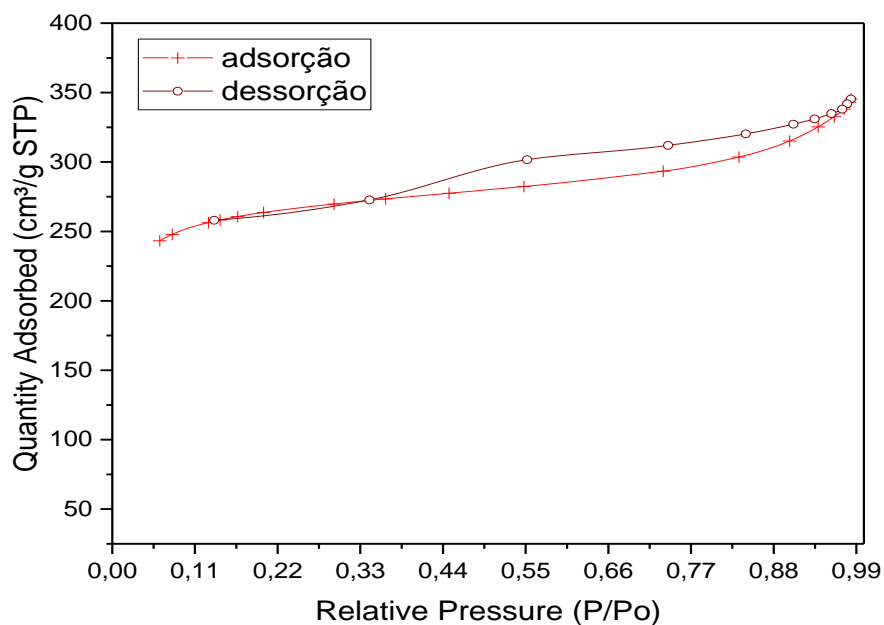


Figura 21. CF6- Isoterma de adsorção e dessorção do CAF com programação de 10°C/900°C/35min. (Fibra do mesocarpo 15 dias de sol)

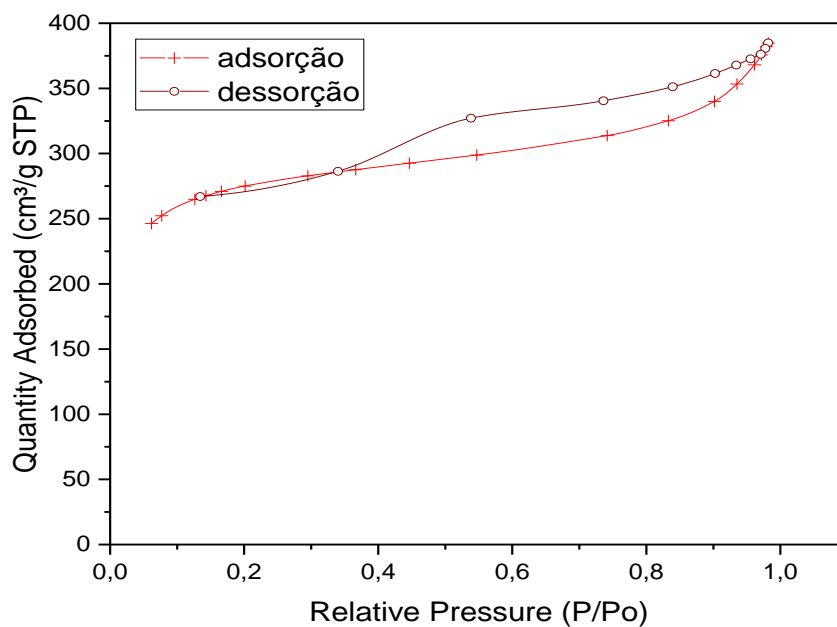


Figura 22. CF7- Isoterma de adsorção e dessorção do carvão comercial da Carbomafra

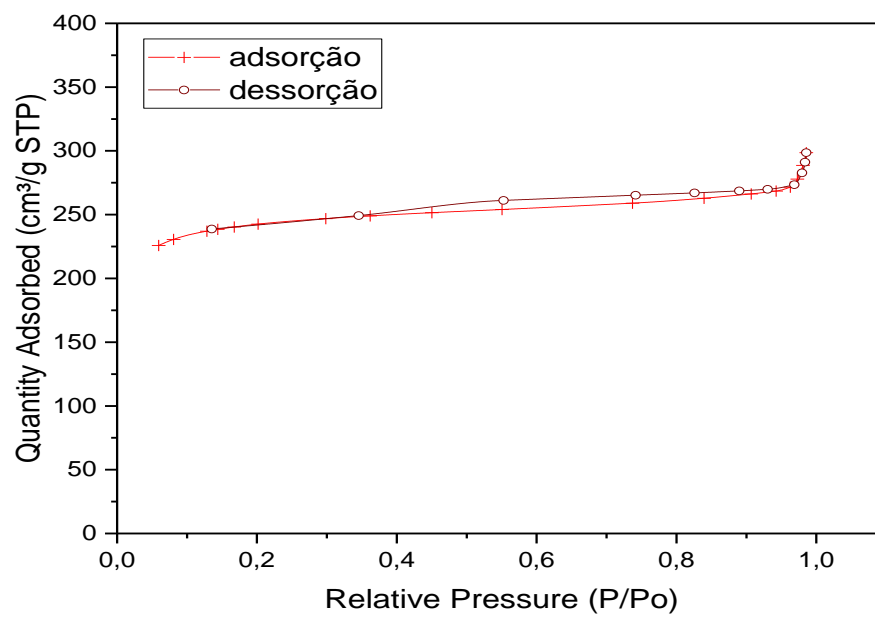


Tabela 5. Parâmetros de fabricação. Parâmetros físicos e químicos de qualificação do Carvão Ativado.

CAF = Carvão Ativado fisicamente; Programação = (Temperatura final/ Rampa de Aquecimento/ Tempo de ativação fisicamente)

| | AMOSTRAS | | | | | | |
|---|---|--|--|--|--|--|-------------------------|
| PARÂMETROS DE FABRICAÇÃO | CAF1 Figura 16 | CAF2 Figura 17 | CAF3 Figura 18 | CAF4 Figura 19 | CAF5 Figura 20 | CAF6 Figura 21 | CARBOMAFRA Figura 22 |
| MATÉRIA-PRIMA | Fibra do mesocarpo do coco | Cubos do mesocarpo do coco | Cubos do mesocarpo do coco | Cubos do mesocarpo do coco | Fibras do mesocarpo do coco | Fibras do mesocarpo do coco | - |
| TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO SOL (DIAS) | 5 | 0 | 15 | 15 | 15 | 15 | - |
| PROGRAMAÇÃO | 650°C/ 5°C.min ⁻¹ / 60min | 900°C/ 10°C.min ⁻¹ / 25min | 750°C/ 10°C.min ⁻¹ / 25min | 900°C/ 10°C.min ⁻¹ / 25min | 900°C/ 10°C.min ⁻¹ / 25min | 900°C/ 10°C.min ⁻¹ / 35min | - |
| TIPO DE ATIVAÇÃO | Física | Física | Física | Física | Física | Física | - |
| PARÂMETROS DE QUALIDADE | PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DE QUALIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO | | | | | | |
| Área BET (m ² .g ⁻¹) | 342,7711 | 442,15 | 507,6590 | 820,3521 | 897,0475 | 945,8499 | 823,3698 |
| Área de microporos (m ² .g ⁻¹) | 259,3612 | 336,72 | 408,7767 | 620,9909 | 669,9884 | 713,3346 | 604,6662 |
| Diâmetro médio dos poros (Å) | 23,7730 | 24,0094 | 22,2816 | 24,2488 | 23,5757 | 20,9875 | 21,6901 |
| Volume de microporo (cm ³ .g ⁻¹) | 0,1204 | 0,1541 | 0,1888 | 0,2860 | 0,3062 | 0,3222 | 0,2801 |
| pH (antes da lavagem) | 6,3 | 7 | 8 | 9 | 9 | 9 | 7 |
| pH (após lavagem) | 7,0 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Número de Iodo (mg.g ⁻¹) | 354,378 | 286,30 | 527,04 | 783,02 | 756,28 | 822,17 | 722,18 |
| Densidade Aparente (g.cm ⁻³) | 0,36 | 0,40 | 0,2771 | 0,18 | 0,2961 | 0,2332 | 0,2332 |
| Rendimento (%) | 20 | 2,43 | 7,4 | 15,47 | 13,85 | 4,40 | - |

Os Carvões Ativados foram fabricados tendo como parâmetros área superficial BET elevada (área BET acima de $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) como também um número de iodo correspondente e superior a recomendação da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1991), visto que o limite inferior requerido para um Carvão Ativado ser utilizado no tratamento de efluentes é necessário ter um número de iodo $600 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de adsorção de iodo. Quando realizamos a fabricação e comparamos CAF1 e CAF2 sendo o primeiro o mesocarpo em fibras, com 5 dias exposto ao sol, e o mesocarpo em cubo, sem exposição ao sol. Tendo a fibra com uma programação $650^\circ\text{C} / 5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} / 60\text{min}$ e os cubos uma programação $900^\circ\text{C} / 10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} / 25\text{min}$, percebemos que os cubos tiveram uma área superficial BET superior à das fibras. Como também, sua área de microporos é estimado quase 70% da sua área superficial total, consideramos assim um carvão microporoso. Porém, um número de iodo inferior ao submetido pela ABNT. Iniciando a produção do CAF3, que foi exposto 15 dias ao sol, obtendo uma área superficial BET pouco relevante quando comparado com o CAF2.

Produzindo o CAF4 que teve 15 dias de exposição ao sol, idêntico ao CAF3, e utilizando a programação do CAF2, observamos que teve uma área superficial BET apropriada aos parâmetros desejados os quais são, área superficial BET acima de $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, densidade aparente abaixo de $0,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e dentro do padrão da ABNT. Logo, utilizando as fibras do mesocarpo no CAF5 para comparar com o CAF4 feito de cubos. Utilizando a mesma programação entre os dois, então o CAF5 mostrou uma melhor área superficial do que CAF4. Otimizando o processo através do CAF5, aumentando o tempo de ativação em dez minutos, obtivemos um CAF6 superior em área superficial BET, número de iodo e uma menor densidade aparente. Tendo uma área de microporo estimada em 80% da área superficial. Classificamos assim, como um Carvão Ativado microporoso.

No entanto, o CAF6 se enquadra em todos os parâmetros almejados.

5.3 ENSAIOS COM OS CARVÕES ATIVADOS

Realizamos alguns testes com a finalidade de se obter resultados relacionados à eficiência, controle e aplicação do mesocarpo de coco da baía.

Esses testes envolveram experimentos de adsorção do corante Azul de Metileno e dos agrotóxicos: 2,4-diclorofenóxiacético conhecido como 2,4D que é um herbicida, e do 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7 ylmethylcarbamate, denominado de Furadan.

Este último é um agrotóxico utilizado como fungicida. Ambos os agrotóxicos citados são muito utilizados no mundo inteiro, na agricultura.

O carvão fabricado a partir da fibra do mesocarpio, CAF6 que, obteve área superficial de BET = $945,8499\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, cujos parâmetros físicos estão mostrados na Tabela 5 foi submetido a testes de adsorção dos adsorbatos (Azul de Metileno, 2-4D e Furadan), e tendo como parâmetro de comparação o carvão comercial, CAF7, da Carbomafra. Os resultados destes testes estão apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14 e nas Figuras 25 a 27. Em todos estes testes empregou-se uma massa de 10 mg de carvão ativado.

Tabela 6. Dados referentes ao ensaio de adsorção do Azul de Metileno.

| | CAF do mesocarpio | | | Carbomafra | | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| C_i do Azul de Metileno ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $C_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | %ADS | $C_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | %ADS |
| 25,00 | 3,70 | 21,30 | 85,21 | 7,27 | 17,73 | 70,92 |
| 50,00 | 3,72 | 46,28 | 92,56 | 21,03 | 28,97 | 57,93 |
| 100,00 | 4,37 | 95,63 | 95,63 | 66,60 | 33,40 | 33,40 |
| 250,00 | 99,09 | 150,91 | 60,37 | 216,68 | 33,32 | 13,33 |
| 500,00 | 351,16 | 148,84 | 29,77 | 457,67 | 42,33 | 8,47 |
| 1000,00 | 863,26 | 136,74 | 13,67 | 976,23 | 23,77 | 2,38 |

Figura 23. Comparação entre a eficiência do CA do mesocarpio e CA da Carbomafra, em relação a adsorção do corante Azul de Metileno

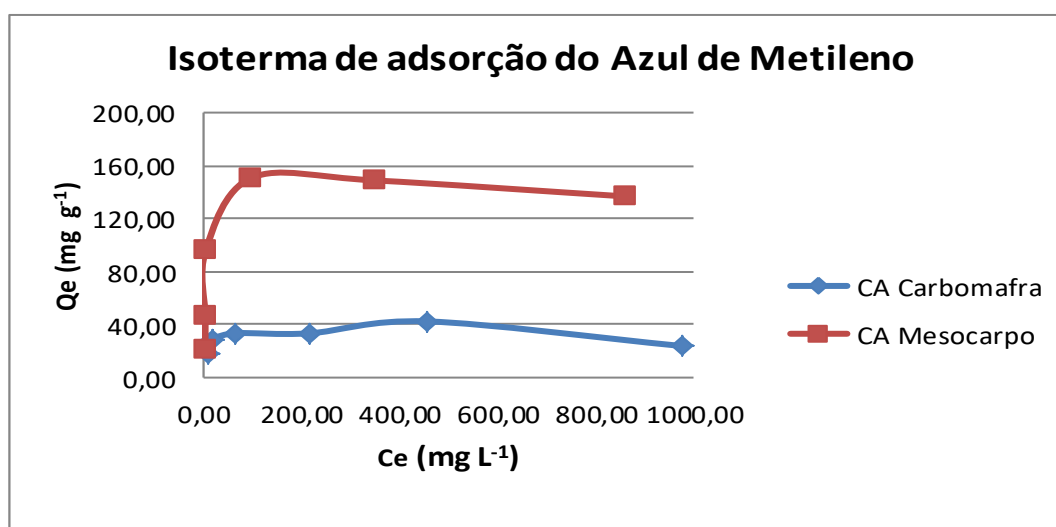


Tabela 7. Dados referentes ao ensaio de adsorção do 2,4D.

| C_i do 2,4D (mg.L^{-1}) | CAF do mesocarpio | | | Carbomafra | | |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------------------------|-------|
| | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $Q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | %ADS | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $Q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | %ADS |
| 25,00 | 13,74 | 11,26 | 45,06 | 17,76 | 7,24 | 28,94 |
| 50,00 | 32,76 | 17,24 | 34,47 | 33,46 | 16,54 | 33,08 |
| 100,00 | 40,82 | 59,18 | 59,18 | 52,90 | 47,10 | 47,10 |
| 250,00 | 123,88 | 126,13 | 50,45 | 147,07 | 102,93 | 41,17 |
| 500,00 | 352,07 | 147,93 | 29,59 | 411,79 | 88,21 | 17,64 |
| 1000,00 | 820,13 | 179,88 | 17,99 | 818,74 | 181,26 | 18,13 |

Figura 24. Comparação entre a eficiência do CA do mesocarpio e CA da Carbomafra, em relação a adsorção do herbicida 2,4D.

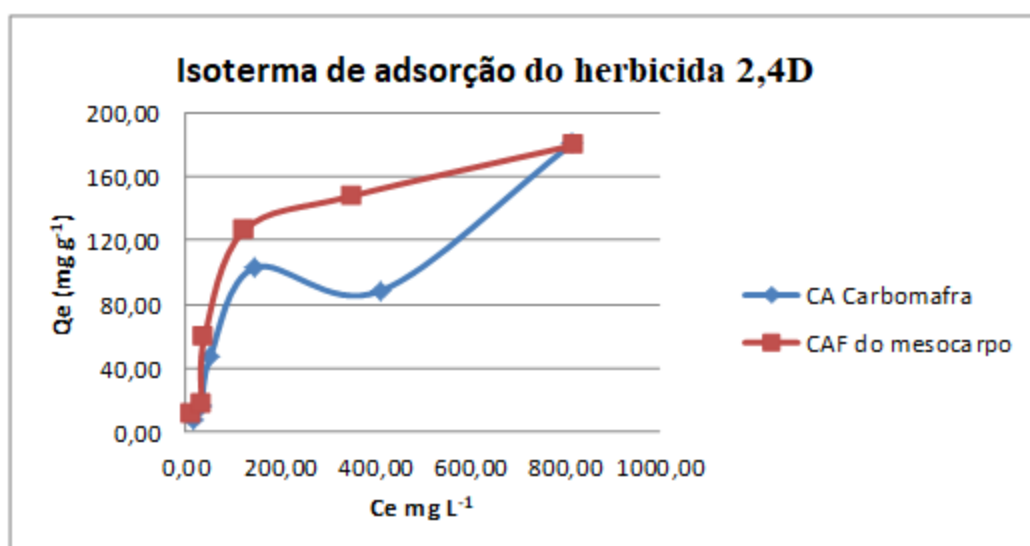
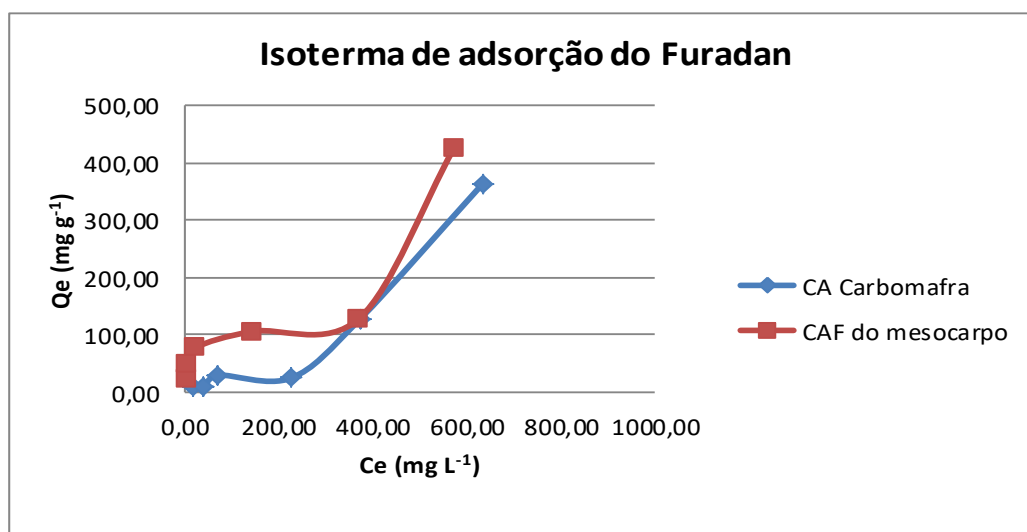


Figura 25. Dados referentes ao ensaio de adsorção do Furadan.

| C_i do Furadan(mg.L^{-1}) | CAF do mesocarpio | | | CA Carbomafra | | |
|--|-------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------------------------|-------|
| | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $Q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | %ADS | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $Q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | %ADS |
| 25,00 | 2,79 | 22,21 | 88,84 | 16,87 | 8,13 | 32,52 |
| 50,00 | 3,67 | 46,33 | 92,65 | 40,27 | 9,73 | 19,46 |
| 100,00 | 23,13 | 76,87 | 76,87 | 71,43 | 28,57 | 28,57 |
| 250,00 | 144,90 | 105,10 | 42,04 | 226,53 | 23,47 | 9,39 |
| 500,00 | 372,11 | 127,89 | 25,58 | 373,47 | 126,53 | 25,31 |
| 1000,00 | 574,15 | 425,85 | 42,59 | 636,05 | 363,95 | 36,39 |

Figura 26. Comparação entre a eficiência do CA do mesocarpo e CA da Carbomafra, em relação a adsorção do fungicida Furan.



Os resultados obtidos através dos ensaios de adsorção com o CAF6 (Carvão Ativado produzido no Laboratório de Carvão Ativado) e o CAF7 (Carvão comercial da Carbomafra), sendo esse último, usado como comparação para os resultados de adsorção com o CAF6.

Observamos que os ensaios com o corante Azul de Metileno o CAF6, na sua maior adsorção, adsorveu 95% na concentração de 100 mg.L⁻¹. E na mesma concentração, o CAF7 adsorveu 33,40%.

Logo, a maior adsorção do CAF7 foi 70,92% na concentração de 25,00 mg.L⁻¹ quando o CAF6 adsorveu 85,21 % na mesma concentração.

Para o 2,4 D o CAF6, na sua maior adsorção, adsorveu 59,18% para uma concentração de 100,00 mg.L⁻¹ e o CAF7 adsorveu 47,10% na mesma concentração, sendo a maior adsorção, também, para o CAF7.

E para o Furan, a maior adsorção, do CAF6 foi de 92,65% quando o CAF7 adsorveu 19,46% na concentração de 50,00 mg.L⁻¹. A maior adsorção do CAF7 foi de 32,52% quando o CAF6 foi de 88,84% na concentração de 25,00 mg.L⁻¹.

Podemos concluir que o CAF6, fabricado no Laboratório de Carvão Ativado, se sobressaiu quando comparado com o CAF7, Carvão comercial da Carbomafra, adquirido para os devidos testes.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados desse trabalho é possível se fazer as seguintes considerações:

A razão de aquecimento utilizada no forno durante a pirólise, não influenciou a capacidade adsorptiva do CAF do mesocarpo de coco. Todavia, considerando o maior período de tempo empregado, ficou evidenciado, nas análises termogravimétricas (TG e DTG), que a rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ resulta em menor rendimento do CAF, sem que, neste caso, tenha oferecido maiores áreas de BET.

Foi possível observar que as isotermas dos carvões produzidos no LCA sejam do tipo I, observando as figuras 16 a 21, comprovando que os carvões são microporosos, (que também pode ser comprovado ao se comparar sua área total, e a área microporosa), o carvão utilizado nos testes de adsorção de moléculas orgânicas (encontradas em corantes e agrotóxicos) apresentou um desempenho acima daquele produzido pelo carvão da Carbomafra.

O período de secagem ao ar livre, de 5 dias se mostrou o mais efetivo no que tange à perda de umidade. Pois percebemos que a faixa de 0 a 5 dias ocorre a maior perda de umidade.

O tempo de residência e a temperatura de ativação são de grande influência no aumento da porosidade do CAF e consequentemente na ampliação da sua área superficial.

Para a obtenção de uma área superficial máxima foi usada uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, na programação anotada por 900/10/35 (temperatura final de ativação / razão de aquecimento / tempo de ativação).

De um modo geral, o CAF obtido a partir do mesocarpo do coco da baía apresentou melhor qualidade do que a amostra da Carbomafra, seja a partir da comparação dos parâmetros físicos e químicos, seja no desempenho da adsorção dos adsorbatos (Azul de Metileno, 2,4D e Furadan).

Ao se verificar as especificações exigidas pela Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT, 1991) para carvão ativado pulverizado utilizado em estação de tratamento de água, é possível concluir que os carvões com especificações mostradas nas Tabelas 5 os carvões CAF4, CAF5 e CAF6 atendem aos requerimentos exigidos pela

ABNT, visto que o limite inferior requerido para um carvão ser utilizado para os referidos fins são 600 mg.g^{-1} de adsorção de iodo.

Esses resultados, parciais, aqui apresentados, levam ao entendimento de que o mesocarpo do coco da baía, sendo resíduo abundante, e de fácil acesso, se constitui em matéria prima ideal para a fabricação de carvão ativado, de qualidade superior.

7. REFERÊNCIAS

Activated Carbon Market Analysis, Published: August 2015 | ISBN Code: 978-1-68038-073-6 | Report Format: PDF.

ALMEIDA, F.S; RODRIGUES, B.N. **Guia de herbicidas**. 2.ed. Londrina: ALMEIDA e RODRIGUES, 1988. P. 75-217. Bitencourt, D. V., Pedrotti, A. Almeida, R. N. A., Fibra do Coco Verde e a Fabricação de Briquetes: um estudo de suas potencialidades. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, Aquidabã, v. 5, n. 1, p. 319-328, 2014, DOI:

BOENHORFF, J. **Active carbon adsorption**, Vol. 1, Ann Arbor Science Publishers, 1980

BOTTOM, R. Thermogravimetric Analysis. In: GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Singapura: Blackwell, 2008. Cap. 3, p. 88-118.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: techniques and applications**. 2^a. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001.

CHENG, S. Z. D. et al. Thermal analysis: the next two decades. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 59-68, 2000.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2003.

COSTA DA SILVA, A., **Reaproveitamento da Casca do Coco Verde**, Revista Monografias Ambientais, REMOA, v. 13, n. 5, dez 2014, p. 4077-4086.

De FREITAS, R. M., **Beneficiamento da casca de coco verde**, <http://br.monografias.com/trabalhos902/casca-coco-verde/casca-coco-verde.shtml>, 2011, consultado em 10/04/2016.

GREGG S. J. and SING K. S. W., **Adsorption, Surface Area and Porosity**, pg 4, Academic Press, London, 1982.

IDOETA, P. A. **Indústria de coco cresce, mas alto desperdício gera desafio tecnológico**, fevereiro de 2014. Da BBC do Brasil em São Paulo. http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2014/02/140207_coco_reciclagem_abre_pai, consultado em 4/04/2016.

JAGUARIBE, E. F.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E.C.; PIMENTEL, M.F.; MOLICA, R.J.R. **Estudo qualitativo do carvão ativado do mesocarpo do coco verde, em função das variáveis de processo, a partir de planejamentos fatoriais**. II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, João Pessoa PB, 2002.

KAI DAI; LUHUA LU; G. DAWSON. Development of UV-LED/TiO₂ Device and Their Application for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 22, p. 1035, 2013.

MACÊDO, LÚCIA PAULA MARTINS PRADO de. **VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS ALTERNATIVOS**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2012.

MARÍN, M. O., GONZÁLEZ, C. F., GARCÍA, A. M., et al., 2006, “**Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂**”, Applied Surface Science, v. 252, n. 17, pp. 5967-5971.

MATTSON, J.S. AND MARK, H.B.JR, 1971, “**Activated carbon surface chemistry and adsorption from solution**”, Marcel Deker, New York.

MEDEIROS, L. L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais**. João Pessoa, programa de pós graduação em química, UFPB, 2008.

OZAWA, T. Thermal analysis - review and prospect. **Thermochimica Acta**, n. 355, p. 35-42, 2000.

PASSOS, P. R. de A., **DESTINAÇÃO SUSTENTÁVEL DE CASCAS DE COCO (Cocos nucifera) VERDE: OBTENÇÃO DE TELHAS E CHAPAS DE PARTÍCULAS**, Tese submetida ao Corpo Docente da Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio De Janeiro, março de 2005.

PELEKANI C, SNOEYINK VL. Competitive adsorption between adsorption sites in larger micropores, but could not atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. Carbon 1999;

PERUZZO, L. C., 2003, Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes de indústria têxtil em colunas de leito fixo, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil.

PRAUCHNER M.J., RODRÍGUEZ-REINOSO F., Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. Microporous and Mesoporous Materials (2007), doi: 10.1016/j.micromeso.2007.04.046.

RORIZ, J. Aproveitamento da casca de coco para fazer xaxim, Suplemento Agrícola (Jornal O Estado de São Paulo); 22/05/2002.

SILVA, M. A. C. Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol b em coluna de leito fixo de carvão ativado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2006.

SOUZA, B. M. Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

ZHONGHUA HU; SRINIVASAN, M. P.; YAMING NI. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. v. 39: Carbon, 2001. 877-886 p.

